

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-029019
(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl.

B01D 39/00
B01D 39/20
B01D 46/00
B32B 3/12
C04B 38/00

(21)Application number : 07-179985
(22)Date of filing : 17.07.1995

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK
(72)Inventor : NISHIMURA KOJI
IMAMURA YASUO

(54) METHOD FOR SEALING END FACE OF CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily introduce a sealing material slurry into through-holes and form tight sealing sections by masking the unsealed through-holes by a temporary sealing material slurry to be removed by heating and then filling directly the sealing material slurry into the opened through-holes.

SOLUTION: A film is formed by sticking a film of polyester, vinyl or the like on an end face of a ceramic honeycomb structure. The holes are opened on the film at a site forming unsealed through-holes and a slurry containing hard-to-dissolve powder burnt or decomposed by heating in a sealing agent slurry such as dogtooth violet starch is fed through the holes. The film is released from its end faces after drying, and the sealing material slurry is fed in the end section of the through-holes to be sealed. The end faces of prescribed through-holes among a plurality of through-holes in the ceramic honeycomb structural body having the honeycomb structure are sealed tightly and with high durability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3501557

[Date of registration] 12.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-29019

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 39/00			B 0 1 D 39/00	B
39/20			39/20	D
48/00	3 0 2		48/00	3 0 2
B 3 2 B 3/12			B 3 2 B 3/12	Z
C 0 4 B 38/00	3 0 4		C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-179985

(22) 出願日 平成7年(1995)7月17日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 西村 隆二

福岡県大牟田市新開町1番地 電気化学工

業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 今村 保男

福岡県大牟田市新開町1番地 電気化学工

業株式会社大牟田工場内

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体端面の目封じ方法

(57) 【要約】

【目的】 セラミックハニカム構造体端面の所望の貫通孔を容易に緊密に目封じする方法を提供する。

【構成】 セラミックハニカム構造体の端面に膜を形成した後、目封じしない貫通孔にあたる部分の膜に穴をあける工程、封止材スラリーの溶媒に難溶解性で加熱により燃焼または分解する粉体を含むスラリーをこの穴より充填する工程、乾燥後に前記膜を端面より剥離する工程、その後目封じする貫通孔の端部に封止材スラリーを充填する工程からなるセラミックハニカム構造体端面の目封じ方法であって、この方法によれば、目封じしない貫通孔の端部を仮封止し、目封じする貫通孔に封止材を容易に導入することができ、緊密な封止部を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックハニカム構造体の端面のうち所定の貫通孔を目封じする方法において、セラミックハニカム構造体の端面に膜を形成した後に、目封じしない貫通孔にあたる部分の膜に穴を開ける工程、封止材スラリーの溶媒に難溶性で加熱により燃焼または分解する粉体を含むスラリーをこの穴より充填する工程、乾燥後に前記膜を端面より剥離する工程、その後目封じする貫通孔の端部に封止材スラリーを充填する工程からなることを特徴とするセラミックハニカム構造体端面の目封じ方法。

【請求項2】 前記ハニカム構造体の端面における貫通孔1個当たりの開口面積が 5 mm^2 以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックハニカム構造体端面の目封じ方法。

【請求項3】 前記難水溶性で加熱により燃焼または分解する粉体を含むスラリーの粘度が $100\sim 1500\text{ cps}$ であることを特徴とする請求項1記載のセラミックハニカム構造体端面の目封じ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハニカム構造を有するセラミックハニカム構造体の複数の貫通孔のうち、所定の貫通孔の端部（以下、端面ともいう）を目封じする方法に関するものであり、特に貫通孔の端面の開口面積が小さいハニカム構造体の端面の目封じ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、自動車や家電等の分野において、ハニカム構造を有するセラミックハニカム構造体（以下、ハニカムともいう）が広く用いられており、特に自動車分野においてはディーゼルエンジンから排出される微粒子を捕集するディーゼル・パティキュレート・フィルタとして好適に使用されている。一般にこのようなハニカムフィルタは、排ガスの進行方向に平行な複数の貫通孔を有しており、一方の端面の貫通孔を一つ置きに目封じして（以下、目封じ又は封止という）市松模様状に封止すると共に、他端面において残りの貫通孔を封止することで貫通孔のどちらか一方の端面が交互に封止された構造となっている。このため、端面の開口部から進入した排ガスは、貫通孔を形成している多孔質の壁部を通過して他方端面の開口部より排出されることになり、この際に排ガス中の微粒子が壁部に捕集されることになる。近年、このようなセラミックハニカムフィルタの捕集効率を向上することが望まれており、このため捕集部を高比表面積化すること、すなわち貫通孔の開口面積が小さい形状のセラミックハニカム構造体を使用する傾向にある。

【0003】このようなセラミックハニカム構造体の製造方法としては、例えばコーディエライト、ムライト、アルミナ、炭化珪素等のセラミック粉末と有機バインダ

ー成分及び分散溶媒として水からなる混合原料を押出成形等によりハニカム形状に成形した後、水分を除去し乾燥した成形体を作製し、この成形体の両方の端面を交互に封止した後に焼成することで製造している。

【0004】このためセラミックハニカム構造体の端面の封止方法がいろいろ提案されており、例えば特開昭57-7215号公報及び特開昭58-37481号公報に開示されている方法は、ハニカム構造体端面にフィルム等を貼り付けた後に選択的に目封じするハニカム貫通孔にあたる部分に穴を開け、あるいは予め目封じするハニカム貫通孔にあたる部分に孔が対応するように穴の開いたフィルムをハニカム端面に貼り付けて、スラリーもしくはペースト状に調整した封止材料をこの穴を通して貫通孔内に導入した後、乾燥、焼成して端面を目封じする方法がよく知られている。

【0005】このような方法において、所定の封止する貫通孔のみに封止材を導入するためには、フィルムに形成した封止材導入用の穴の大きさを目封じするハニカム貫通孔の開口面積にくらべて同等もしくは小さくしなければならぬが、封止材を容易に導入するためにはフィルム上の穴部の大きさはできるだけ大きいこと、好ましくはハニカム貫通孔の開口面積と同等であることがよい。しかし、フィルムにハニカム貫通孔と同等の穴部を形成することは厳密な寸法精度を必要とするために非常に困難な作業であり、多大な労力と時間を要することになる。このため実際の工程においては、フィルムに形成する穴は貫通孔の開口面積以下となり、特に貫通孔の孔の面積の小さいハニカムにおいては、フィルムの穴の大きさは最大でも貫通孔の開口面積の50%程度のものとなる。

【0006】上述の方法においては、封止材をフィルムに形成した穴部を通して所定の貫通孔に確実に導入し、かつ緊密に封止するためには封止材スラリーの粘度を厳密に調整することが必要である。すなわち封止材スラリーの粘度が低いものを用いた場合は、ハニカムの端面の封止部に充填された封止材スラリーが乾燥するとき乾燥収縮が大きくなるために、封止部に乾燥クラックや亀裂を生成する結果をまねくことになる。更に封止した貫通孔の中央部はスラリーを完全に保持できずに穴開き部を生じやすく、結果的に緊密な封止部を形成できなくなる。また逆に高粘度の封止材スラリーを用いた場合は、加圧等により導入することが必要となるため、その際に貫通孔を破損するおそれがある。また貫通孔内にうまく導入されたとしても、壁部との密着性が不十分となるために貫通孔の端部の隅部に封止漏れを生じたり、導入した封止材とフィルムの間に空隙部を残しやすいために、結果的に緊密な封止部を形成することが困難となる。特に、貫通孔の開口面積が小さいハニカムになるとフィルム上に形成する穴の大きさが絶対的に小さくなるために、封止材スラリーの導入が極めて困難になるという問

題があった。

【0007】また、このような問題を解決する手段として、目封じしない貫通孔の端部にエポキシ樹脂を導入し硬化させた後、封止材スラリーを高圧で導入する方法が開示されている。ところがこの方法においても、高粘度のエポキシ樹脂を貫通孔に導入するのは困難であり、特に貫通孔の開口面積が小さいハニカムになると多大な時間と労力を必要とする。また硬化した樹脂と貫通孔壁部との間に隙間を生じやすいために封止材スラリーの浸入をまねくことになる。更に樹脂の熱膨張が大きいために焼成して焼結体とする際にハニカム貫通孔の壁部を破壊しやすいという欠点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の状況に対処してなされたもので、本発明の目的とするところは、ハニカム構造を有するセラミックハニカム構造体の複数の貫通孔のうち所定の貫通孔の端面を信頼性高く緊密に目封じする方法に関することとであり、特に端面における貫通孔の開口面積が小さいハニカムの端面を緊密に目封じすることのできる方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、セラミックハニカム構造体の端面のうち所定の貫通孔を目封じする方法において、セラミックハニカム構造体の端面に膜を形成した後に、目封じしない貫通孔にあたる部分の膜に穴を開ける工程、封止材スラリーの溶媒に難溶性で加熱により燃焼または分解する粉体を含むスラリーをこの穴より充填する工程、乾燥後に前記膜を端面より剥離する工程、その後目封じする貫通孔の端部に封止材スラリーを充填する工程からなることを特徴とするセラミックハニカム構造体端面の目封じ方法である。

【0010】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明において、まず第一の工程は、セラミックハニカム構造体の端面にフィルムを貼り付ける等して膜を形成した後に、目封じしない貫通孔にあたる部分の膜に穴を開ける工程である。ここでセラミックハニカム構造体の材質としては特に制約はなく、例えばコーディエライト、ムライト、アルミナ、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素等の物質及びこれらの数種の複合材を用いることができる。これらのセラミック原料に、有機バインダー及び水等の分散媒を加えてハニカム形状に成形する。ハニカム形状の成形方法としては、押出成形、シート成形、プレス成形等の方法が可能であるが、通常押出成形を用いるのが好ましい。また、膜（以下、フィルムともいう）の材質としては、ハニカムの端面に貼り付けた際に膜としての機能を有し、かつ次工程のスラリー導入時において破壊あるいは溶解しないものなら何れでもよいが、ポリエステルやビニール等の親水性の高分子樹脂を用いるのが好ましい。また、この工程は予め穴の開いたフィルムを使用したり、あるいはフィルムの代わりにゴム、プラ

スチック等の材質からなるマスクなどの膜を用いることも可能である。

【0011】次の工程は、片栗粉等の封止材スラリーの溶媒に難溶性で加熱により燃焼または分解する粉体を含むスラリー（以下、仮封止材スラリーともいう）を前記フィルムの穴より充填する工程である。この仮封止スラリーは、ディッピング、圧入等の方法により貫通孔内に充填され、充填後に次工程で乾燥して固化することにより、目封じしない貫通孔の端面を仮封止するものである。この仮封止材スラリーは加熱によって燃焼、分解してなくなるために焼結体においては何等影響を及ぼすことはない。仮封止材スラリーに用いる粉体としては、難水溶性であり、かつ加熱により燃焼または分解する粉体なら何れでもよく、例えば片栗粉や小麦粉、米粉等を使用することができる。ここでいう加熱は、仮封止材スラリー中に含まれる封止材スラリーの溶媒に難溶性の粉体が燃焼または分解し、かつ仮封止材の乾燥温度では燃焼または分解しない温度での加熱を意味するが、通常ハニカムを焼成する温度は1000℃以上の高温であり、この温度であれば仮封止材中に含まれる粉体の除去とハニカムの焼結が同時にできるので好ましい。

【0012】前記粉体が封止材スラリーの溶媒に難溶性である理由は、易溶性の粉体では後工程で封止材スラリーを充填する際に分解、溶出して、仮封止する機能が得られないためである。溶解性があっても、難溶性で目的が達成されるのであれば使用できる。また封止材スラリーの溶媒として、有機溶媒を使用することもできるが経済性、安全性の面から水を溶媒とするのが好ましい。また仮封止材スラリーの粘度は100～1500cps、好ましくは300～700cpsの範囲に調整することが必要である。この理由としては、これより高粘度のスラリーを用いると貫通孔内への充填が困難となり、また充填できたとしても貫通孔の隅部に隙間等の仮封止漏れを生じやすいためである。逆にこれより低粘度のスラリーでは、乾燥、固化した際に仮封止部にクラックや亀裂を生じてしまい封止材の導入時に仮封止部の破壊、欠落をまねくことになるからである。

【0013】次の工程は、セラミックハニカム構造体の端面を乾燥して仮封止材スラリーを固化した後に、フィルムを端面より剥離してハニカムの目封じ部分を開口する工程である。これより目封じしない貫通孔は仮封止材スラリー中に含まれる加熱によって燃焼または分解する粉末によりマスクされることになり、目封じする貫通孔のみが開口したセラミックハニカム構造体を得られる。乾燥方法としては、通常の加熱乾燥、通風乾燥、減圧乾燥等を用いて行われる。

【0014】最後の工程は、このようにして得られたセラミックハニカム構造体の貫通孔のうち、開口している目封じする貫通孔の端部に封止材スラリーを充填する工程である。貫通孔の端部とは、目的を達成できればいく

らでもよいが、通常ハニカムの端面から数十mm好ましくは、ましくは20mm以下の深さが好ましい。封止材を充填する方法としては、仮封止材スラリーの充填と同様にディッピング、圧入等の方法を使用することができる。ここで封止材スラリーの粘度は、通常は仮封止材スラリーと同等のものをを用いるのが好ましいが、100～1500cpsの範囲に調整したものなら同様に使用することができる。封止材成分としては、ハニカムを焼結する工程において封止部に熱膨張差等によるクラックを生成しないものなら何れでもよいが、通常、ハニカムを構成するセラミック粉末と同材質、あるいはこれを主成分とする封止材を用いれば、焼成して得られるハニカムはより緊密な封止部を有するものとなる。また本発明で使用するスラリーは、必要に応じて結合剤や分散剤等を加えてもよい。以下、もう一方の端面においても同様の工程をおこなうことにより、所定の貫通孔を目封じしたセラミックハニカム構造体得られる。

【0015】すなわち本発明においては、封止材の充填をフィルム等に形成された穴部よりおこなわずに、開口した貫通孔に直接充填することができるために、封止材スラリーを容易に貫通孔内に導入することが可能となり、貫通孔端部に緊密な封止部を形成することができる。特に、これまで目封じが困難であった貫通孔の開口面積が小さいセラミックハニカム構造体の目封じ方法として有効であり、乾燥後に封止部にクラックや亀裂を生成することなく、信頼性高い封止部を形成する方法として好適である。

【0016】

【実施例】以下に、本発明の方法を用いてセラミックハニカム構造体の開口端面を目封じした実施例を比較例と対比して具体的に説明するが、本発明の方法はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0017】（実施例1～4）セラミック原料粉末として平均粒径10 μ mの α 型炭化珪素粉末（屋久島電工製）を用いて、公知の押出成形により表1に示す貫通孔の孔の面積が異なる4種類のセラミックハニカム構造体を成形した。このセラミックハニカム成形体端面の貫通孔の形状は、いずれも正方形である。乾燥した各ハニカム端面にポリエステルよりなるフィルムを貼り付けた後、このハニカムの目封じしない貫通孔にあたる部分に針治具を用いて、各貫通孔の辺の長さの50%を直径とする穴を形成した。次いで表1に示す粘度に調整した水を分散媒とする片栗粉を含む仮封止材スラリーを作製し、この仮封止材スラリー中にハニカム端面を5分間浸

漬して上記穴部より貫通孔内に仮封止材スラリーを導入することにより、端面から深さ5mmにわたって貫通孔の端部を仮封止した。次に50℃で2時間の熱風乾燥後、上記フィルムを剝離することにより目封じ部分を開口した。次いで平均粒径3 μ mの α 型炭化珪素粉末（屋久島電工製）を用いて表1に示す水を分散媒とする封止材スラリーを作製し、燃焼性スラリーと同様にディッピング法により仮封止したハニカム端面を5分間封止材スラリー中に浸漬して導入することにより、封止深さ5mmにわたって端面の貫通孔を市松模様に目封じした。なお、ここでは開口した貫通孔から封止材が導入されるため、表1において貫通孔の大きさと封止材スラリーの導入口サイズは同じである。以下、同様の手順によりハニカムのもう一方の端面を目封じして、両端面が交互に目封じされた成形体を作製した。ついで800℃で1時間の脱脂工程を行い、更に不活性雰囲気中2100℃で2時間の本焼成を実施することでハニカム成形体を焼結させるとともに端面の目封じ部を焼結させた。

【0018】以上のようにして作製した焼結されたセラミックハニカム構造体に関して、端面の目封じ状態の調査を実施した。調査方法は、光学顕微鏡を用いて封止部のクラックの有無を、また貫通孔に対して平行に光線を通して光漏れを調べることで目封じ部の隙間の有無を観察した。調査結果を表1に示す。

【0019】（比較例1～4）実施例1及び実施例4において、使用する仮封止材スラリーを表1に調整すること以外は実施例1及び実施例4と同様にしてハニカムの両端面を目封じしたセラミックハニカム焼結体を作製した。得られた焼結体について実施例と同様の方法で目封じ部のクラック、隙間等の目封じ漏れの有無を調査した。これらの結果を表1に示す。

【0020】（比較例5～11）実施例で使用したのと同じ4種類のハニカム成形体を用いて、実施例と同様に端面にポリエステルよりなるフィルムを貼り付けた後、このフィルムの目封じする貫通孔にあたる部分に針治具を用いて、表1に示す大きさの封止材導入用の穴を形成した。ついでこの穴より表1に示す封止材スラリーをディッピング法により充填した。50℃で5時間の熱風乾燥後、実施例と同じ条件で脱脂、焼成をおこなった。得られた焼結体について実施例と同様の方法で目封じ部のクラック、隙間等の目封じ漏れの有無を調査した。これらの結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

		仮封止材/ 封止材 スラリー粘度 (cps)	ハニカム通孔 の大きさ (mm)	仮封止材 スラリー導入口 径 (mm)	封止材スラリー 導入口径 (mm)	封止漏れ 評価結果
実 施 例	1	700/700	3×3	1.5 φ	3×3	○
	2	500/500	2×2	1.0 φ	2×2	○
	3	500/500	1.5×1.5	0.75 φ	1.5×1.5	○
	4	300/300	1×1	0.5 φ	1×1	○
比 較 例	1	1800/700	3×3	1.5 φ	3×3	×
	2	50/500	2×2	1.0 φ	2×2	×
	3	1800/500	1.5×1.5	0.75 φ	1.5×1.5	×
	4	50/300	1×1	0.5 φ	1×1	×
	5	- /500	3×3	-	1.5 φ	△
	6	- /500	3×3	-	1.0 φ	△
	7	- /500	3×3	-	0.75 φ	×
	8	- /500	3×3	-	0.5 φ	×
	9	- /500	2×2	-	1.0 φ	△
	10	- /500	1.5×1.5	-	0.75 φ	×
	11	- /500	1×1	-	0.5 φ	×

封止漏れの有無：○…無し

△…1～5箇所有り

×…10箇所以上有り

【0022】表1の結果から明らかなように、比較例においては目封じ部分にクラックまたは隙間等の目封じ漏れを生じており、特に貫通孔面積の小さいハニカムにおいては多数の目封じ漏れが存在していたのに対して、実施例1～4ではいずれのセラミックハニカム構造体においても目封じ漏れは認められず、端面が密着性の良い状態

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、封止材の充填をフィルム等に形成された穴部より

おこなわずに、目封じしない貫通孔を加熱により除去できる仮封止材スラリーによりマスクした後に開口した貫通孔に直接封止材スラリーを充填することができるために、封止材スラリーを容易に貫通孔内に導入することが可能となり、緊密な封止部を形成することができる。特に、これまで目封じが困難であった貫通孔の面積が小さいセラミックハニカムの目封じ方法として有効であり、乾燥後に封止部にクラックや亀裂を生成することなく、信頼性高い封止部を形成する方法として好適に使用することができる。